

非晶質ゲルマニウム遷移金属合金の原子構造と物性

著者	山田 和芳
号	591
発行年	1978
URL	http://hdl.handle.net/10097/24153

氏名・（本籍）	やま だ かず よし 山 田 和 芳
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 5 9 1 号
学位授与年月日	昭和 5 3 年 1 1 月 2 9 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 （博士課程） 物理学第二専攻
学位論文題目	非晶質ゲルマニウム遷移金属合金の 原子構造と物性
論文審査委員	（主査） 教授 石 川 義 和 教授 糟 谷 忠 雄 教授 鈴 木 謙 爾 助 教授 遠 藤 康 夫

論 文 目 次

§ 1 序 論

- 〔はじめに〕……プロローグ 1-1
- 〔1-1〕 「非晶質固体に対する従来の研究」 1-5
- 〔1-2〕 「非晶質ゲルマニウム遷移金属合金の構造と物性に関する従来の研究」 1-14
- 〔1-3〕 「本研究の目的及び意義」 1-20

§ 2 試料作製

§ 3 原子構造

- 〔3-1〕 「散乱実験から得られる情報と非晶体あるいは液体の原子配列との関係」 3-1
- 〔3-2〕 「飛行時間（TOF）法による中性子準弾性散乱を用いた非晶体及び液体の原子構造解析」 3-7
- 〔3-3〕 「TOF法中性子分光装置」 3-12
- 〔3-4〕 「測定及び $S(Q)$ の導出」 3-18

[3 - 5]	「 $GT(r)$ の導出及び $S(Q)$ の修正」	3 - 24
[3 - 6]	「部分構造の導出」	3 - 26
[3 - 7]	「構造解析の精度」	3 - 28
[3 - 8]	「結 果」	3 - 43
[3 - 9]	「密 度」	3 - 47
§ 4 輸送現象		
[4 - 1]	「電気伝導」	4 - 1
[4 - 2]	「熱起電能」	4 - 7
[4 - 3]	「測定及び結果」	4 - 12
§ 5 磁氣的性質		
[5 - 1]	「乱れた系での強磁性の発生」	5 - 1
[5 - 2]	「測定及び結果」	5 - 4
§ 6 考 察		
[6 - 1]	「原子構造」	6 - 1
[6 - 2]	「輸送現象」	6 - 24
[6 - 3]	「磁氣的性質」	6 - 33
[6 - 4]	「まとめ及び今後の問題点」	6 - 38

謝 辞

参考文献

図及び表

論文内容要旨

〔 I 〕 序 論

非晶体は結晶とは異なり原子の空間配列（原子構造）に長距離秩序がない。また原子構造に長距離秩序を持たない液体との相異は、非晶体が熱力学的に準安定相にあるという点である。非晶体はその原子構造の短距離秩序の違いによってさまざまな物理的性質を示す。

非晶体として早くから研究の対象となったのは酸化ガラスである。その後、試料作製法の進歩に伴い種々の非晶体が得られるようになった。応用的見地及び学問的興味から精力的に研究された系として次の2つをあげることができる。一つは非晶質半導体であり、もう一つは非晶質金属である。物理的性質としては前者では輸送現象や光学的性質、後者では磁気的性質が数多く研究されている。この2つの分野は持たれた興味や扱う性質の相異によってかなり独立な形で発展してきた。しかし最近、この2つの分野を構造不規則系という広い立場から捉える傾向が出始め、非晶体においても半導体と金属の“中間領域”が問題とされるようになった。

本研究が扱ったIV族半導体は種々の異なる要因によって半導体－金属転移を起こすことが可能である。現在までに(i)圧力誘起、(ii)融解そして(iii)合金化による金属転移が観測されている。従来の研究では(i)、(ii)の場合は原子構造の変化を伴っており、特に(i)の転移はダイヤモンド型構造（半導体）から β -Sn型構造（金属）への変化であることが知られている。(iii)の転移は結晶ではいわゆる浅い準位を形成する微量の不純物によって生ずる。非晶体の場合にはこの種の不純物の影響は構造の不規則性に伴う電子の局在化によって隠蔽される。この場合には遷移金属や貴金属等のいわゆる深い準位を形成する不純物による金属転移を研究することができる。

このような事実を背景としてGeやSiのIV族半導体と遷移金属や貴金属の非晶質合金の研究がいくつかなされ始めた。この種の系では金属原子濃度が約20～50 at%程度で金属相が実現する。特にFeを含む系では金属転移領域の近傍で強磁性が発生している。この系が興味深いのは原子構造が金属相出現近傍の組成域で大きな変化を示すことである。非晶質GeやSiはいわゆるランダムネットワーク構造を持ち、非晶質金属ではいわゆる無秩序稠密(Dense Random Packing)構造が実現されていると考えられるが両者の“中間状態”の構造については明確な結論は出されていない。その理由の一つは、系が合金であるため異なる原子の空間配列を分離していわゆる部分構造を求めることが極めて困難なためである。

本研究は非晶質Ge－遷移金属（Fe及びNi）合金の物理的性質を主として原子構造の側面から研究するためパルス中性子を用いた構造解析を行ない、測定した物性との相関を考察した。

〔Ⅱ〕 試料作製

約 10^{-6} torr の真空中で常温下地上に蒸着した。組成の分布及びW線ヒータの輻射熱を少なくするため、インゴットを約 $1.5\text{ mm } \phi$ に碎きそれらを1粒ずつ蒸着した。構造解析に用いた試料は約5 gである。

〔Ⅲ〕 原子構造

東北大学核理研の電子リニアックによって発生したパルス中性子による準弾性散乱を行なった。干渉性散乱断面は構造因子 $S(Q)$ に比例しこれは2体の相関関数 $g(r)$ と次式で結びついている。

$$S(Q) = 1 + \frac{4\pi\rho}{Q} \int_0^\infty (g(r) - 1) r \sin(Q \cdot r) dr \quad (1)$$

$A_x B_{1-x}$ 合金では観測される構造因子 $S^{ob}(Q)$ は3つの部分構造因子の重ね合せである。

$$S^{ob}(Q) = W_{AA} S_{AA}(Q) + W_{AB} S_{AB}(Q) + W_{BB} S_{BB}(Q) \quad (2)$$

$$W_{AA} = x^2 \cdot b_A^2 / R^2, W_{AB} = 2x(1-x)b_A b_B / R$$

$$W_{BB} = (1-x)^2 b_B^2 / R^2, R = x b_A + (1-x) b_B$$

(ρ_0 : 試料の平均数密度, b : 干渉性核散乱振幅)

中性子では同じ原子でも同位元素によって核散乱振幅が異なるため同一組成の試料において③式の W の値を変化させ部分構造因子を分離することができる。本研究では Ni^{60} の同位元素によってNiからの散乱を弱くし非晶質Ni-Ge合金の部分構造因子を求めることに成功した。その結果金属相が実現する前後の組成(10at% Niと30at% Ni)では合金中でのGeの構造が大きく変化していることが見出された。更に従来の構造解析との比較から $\text{Ni}_{10}\text{Ge}_{90}$ のGeの構造は単体の非晶質Geとよく似ており、 $\text{Ni}_{30}\text{Ge}_{70}$ の部分構造は液体Cu-Ge合金の部分構造の特徴をよく反映していることが指摘された。又、本研究で同時に測定された非晶質Fe-Ge合金の構造因子は微細構造を無視するとNi-Ge合金とかなりよく似ていることが明らかになった。

本研究では従来かなりあいまいに議論されてきた $S(Q)$ の誤差の修正を種々の方法で行ない結果の一意性等を詳細に論じた。その結果、部分構造因子導出のように生データの誤差を拡大させる解析を行なう場合には統計のよい実験と慎重な解析をしなければ得られる結果(特に構造因子の微細構造)の信憑性は乏しいことが明らかになった。

以上の構造解析の結果をより具体的に解釈するため微結晶モデルに立った考察を行なった。まず高圧相をも含めた現存するGeの結晶構造及びダイヤモンド構造と類似のウルツ鉱構造をもとにして構造因子を計算し実験値と比較した。その結果、 $\text{Ni}_{10}\text{Ge}_{90}$ のGeの構造は上記の結晶構造のうち最近接原子配置が四面体的構造を持つものと定性的に似ているが、いずれの場合も非晶質Geとの一致よりも劣ることがわかった。逆に $\text{Ni}_{30}\text{Ge}_{70}$ のGeの構造は四面体的構造を持つものではなく説明されず、ただ一つ高圧金属相GeII(β -Sn型構造)からの計算とよく似ていた。更

に β - S_n 型構造を保ちつつ単位格子の $\%a$ を GeII の値よりも大きくすると実験値との一致は一層よくなった。これらの結果をもとに金属原子の占める位置を考察した。まず $Ni_{10}Ge_{90}$ では $S_{Ni-Ge}(Q)$ が $S_{Ge-Ge}(Q)$ と類似していること、Ni のまわりの最近接配位数が 4 に近いこと (4.5 ± 0.4) 等から Ni は Ge のランダムネットワークの中で大部分 4 配位の位置を占めており置換位置に存在する可能性の大きいことがわかった。 $Ni_{30}Ge_{70}$ では最近接配位数や密度から考えると、Ni は Ge の β - S_n 型の構造の置換位置に入っていると予想されるが、実験値の $S_{Ge-Ge}(Q)$ と $S_{Ni-Ge}(Q)$ の形状が異なっているため、Ni のまわりの Ge の配置はかなり乱されていると考えられた。このことは単純な微結晶モデルでは理解できず、具体的な Ni の位置及びそのまわりの Ge の配置を説明する別のモデルが必要とされた。

〔IV〕 物 性

輸送現象は、直流抵抗と熱起電能の組成及び温度変化が測定された。特徴的なことは金属濃度が 10at% 程度以下では抵抗値は急激な変化を示し、金属相が実現する 30at% 程度ではその変化はゆるやかになることである。また抵抗の温度変化や熱起電能も同様な振舞いを示している。

Fe-Ge 合金では磁化測定が強磁性出現の組成領域で行なわれた。その結果強磁性発生近傍 ($\sim 30at\% Fe$) では Fe 原子 1 個当りのモーメントが $0.1 \mu_B$ 程度と小さく、磁化の圧力変化等からこの系は遍歴電子型弱強磁性の特徴を示していることが明らかになった。

〔V〕 考察及びまとめ

原子構造と輸送現象の組成変化には一つの特徴的な相関が見い出された。つまり金属が低濃度側では母体の Ge の原子構造がまだ 4 面体的構造を保っていることから、輸送現象の急激な変化は原子構造の変化でなく不純物準位等の電子構造の変化であると予想された。一方 $Ni_{30}Ge_{70}$ の金属相では Ge 自身の構造が高圧金属相と類似しているためこの系での金属転移には Ge の構造変化が重要な役割をしていると考えられた。

本研究では物性の細かな特徴を原子構造の立場から議論することはできなかった。その理由の一つとして部分構造の導出が極めて難しい点があげられる。本研究は現時点における可能な限り精度のよい部分構造を追求したものであり、これが今後の研究になんらかの指針を与えることになれば幸いである。

論文審査の結果の要旨

山田和芳提出の上記題名博士論文は非晶質半導体ゲルマニウムに遷移金属原子・Fe 又は Ni を添加した際に起る急激な物性の変化が、非晶質構造の変化とどの様に対応しているかを研究したもので、中性子散乱による原子構造の決定と同一試料に対する電氣的・磁氣的性質の研究から成立っている。

著者は先ず真空蒸着法で30at%まで遷移金属原子 Fe 又は Ni を含む非晶質ゲルマニウム合金を製作し、これが組成均一な非晶体である事を確認した。次に東北大核理研パルス中性子源に中性子全散乱測定装置を建設、設置しこれを用いて10at%および30at% Fe, Ni合金について中性子散乱を行い、構造因子 $S(Q)$ と位置相関関数 $G(r)$ を求めた。特に Ni 合金に対しては Ni 元素の一部又は全部を Ni^{60} 同位元素で置換する事により、合金中の Ge-Ge, Ge-Ni および Ni-Ni 原子対の位置相関を分離して決定する事に成功した。この様な部分構造の決定は、非晶体に対しては本研究が世界で最初に行ったものである。その結果10at% Ni-Ge 合金では、母体となる Ge は非晶体ゲルマニウムと同じダイヤモンド構造を形成し、添加された Ni は主としてその Ge に置換的に入る事が判明した。一方30at% Ni-Ge合金では母体のゲルマニウムの構造が非晶質ゲルマニウムの高压金属相に相当する β -Sn 型構造に可成類似した構造に変化する事もわかった。この際 Ni 原子は密度的にはこの β -Sn 型構造の Ge と置換的に入ると考えられるが、周囲のゲルマニウムの位置を可成乱している事が予測された。

以上の測定結果から非晶質半導体ゲルマニウムに Ni を添加した時に起る急激な電気伝導の増加(すなわち金属化)は、10at% Ni-Ge と30at% Ni-Ge で本質的に異り、前者は不純物 Ni の電子準位に関係しているが、後者では母体ゲルマニウムの構造変化による事が示唆された。

山田和芳はこの部分構造を決定する際に生ずる誤差を最小にするために「逐次修正法」という新しい方法を開発し、その結果定められた短距離秩序は従来のものと比べて遥かに精度が上ったものが得られた。以上の様な非晶体の構造に対するミクロな立場からの研究は、現在世界でも、ほとんど例はなく、本研究はこのようなミクロな構造の決定が非晶体の物性解明に重要である事を示した意味でも評価に値する。

著者は30at% Ni-Ge 合金の構造に関しては種々の模型を用いて解釈を試みたが万足出来る解は得られなかった。又これら決定された構造と同一試料について測定された種々の物体との関連もまだ十分に解明されていない。しかしこのような事態は非晶体物性研究がまだ黎明期にあるためにも依るものであり、このような複雑な系をこの程度まで解明した努力は十分に賞せられるものである。依って山田和芳提出の論文は理学博士の学位論文に応わしいものとして合格を認めた。

氏名・（本籍）	やま だ かず よし 山 田 和 芳
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 5 9 1 号
学位授与年月日	昭和 5 3 年 1 1 月 2 9 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 （博士課程） 物理学第二専攻
学位論文題目	非晶質ゲルマニウム遷移金属合金の 原子構造と物性
論文審査委員	（主査） 教授 石 川 義 和 教授 糟 谷 忠 雄 教授 鈴 木 謙 爾 助 教授 遠 藤 康 夫

論 文 目 次

§ 1 序 論

- 〔はじめに〕……プロローグ 1-1
- 〔1-1〕 「非晶質固体に対する従来の研究」 1-5
- 〔1-2〕 「非晶質ゲルマニウム遷移金属合金の構造と物性に関する従来の研究」 1-14
- 〔1-3〕 「本研究の目的及び意義」 1-20

§ 2 試料作製

§ 3 原子構造

- 〔3-1〕 「散乱実験から得られる情報と非晶体あるいは液体の原子配列との関係」 3-1
- 〔3-2〕 「飛行時間（TOF）法による中性子準弾性散乱を用いた非晶体及び液体の原子構造解析」 3-7
- 〔3-3〕 「TOF法中性子分光装置」 3-12
- 〔3-4〕 「測定及び $S(Q)$ の導出」 3-18

[3 - 5]	「 $GT(r)$ の導出及び $S(Q)$ の修正」	3 - 24
[3 - 6]	「部分構造の導出」	3 - 26
[3 - 7]	「構造解析の精度」	3 - 28
[3 - 8]	「結 果」	3 - 43
[3 - 9]	「密 度」	3 - 47
§ 4 輸送現象		
[4 - 1]	「電気伝導」	4 - 1
[4 - 2]	「熱起電能」	4 - 7
[4 - 3]	「測定及び結果」	4 - 12
§ 5 磁氣的性質		
[5 - 1]	「乱れた系での強磁性の発生」	5 - 1
[5 - 2]	「測定及び結果」	5 - 4
§ 6 考 察		
[6 - 1]	「原子構造」	6 - 1
[6 - 2]	「輸送現象」	6 - 24
[6 - 3]	「磁氣的性質」	6 - 33
[6 - 4]	「まとめ及び今後の問題点」	6 - 38

謝 辞

参考文献

図及び表

論文内容要旨

〔Ⅰ〕序 論

非晶体は結晶とは異なり原子の空間配列（原子構造）に長距離秩序がない。また原子構造に長距離秩序を持たない液体との相異は、非晶体が熱力学的に準安定相にあるという点である。非晶体はその原子構造の短距離秩序の違いによってさまざまな物理的性質を示す。

非晶体として早くから研究の対象となったのは酸化ガラスである。その後、試料作製法の進歩に伴い種々の非晶体が得られるようになった。応用的見地及び学問的興味から精力的に研究された系として次の2つをあげることができる。一つは非晶質半導体であり、もう一つは非晶質金属である。物理的性質としては前者では輸送現象や光学的性質、後者では磁気的性質が数多く研究されている。この2つの分野は持たれた興味や扱う性質の相異によってかなり独立な形で発展してきた。しかし最近、この2つの分野を構造不規則系という広い立場から捉える傾向が出始め、非晶体においても半導体と金属の“中間領域”が問題とされるようになった。

本研究が扱ったIV族半導体は種々の異なる要因によって半導体－金属転移を起こすことが可能である。現在までに(i)圧力誘起、(ii)融解そして(iii)合金化による金属転移が観測されている。従来の研究では(i)、(ii)の場合は原子構造の変化を伴っており、特に(i)の転移はダイヤモンド型構造（半導体）から β -Sn型構造（金属）への変化であることが知られている。(iii)の転移は結晶ではいわゆる浅い準位を形成する微量の不純物によって生ずる。非晶体の場合にはこの種の不純物の影響は構造の不規則性に伴う電子の局在化によって隠蔽される。この場合には遷移金属や貴金属等のいわゆる深い準位を形成する不純物による金属転移を研究することができる。

このような事実を背景としてGeやSiのIV族半導体と遷移金属や貴金属の非晶質合金の研究がいくつかなされ始めた。この種の系では金属原子濃度が約20～50 at%程度で金属相が実現する。特にFeを含む系では金属転移領域の近傍で強磁性が発生している。この系が興味深いのは原子構造が金属相出現近傍の組成域で大きな変化を示すことである。非晶質GeやSiはいわゆるランダムネットワーク構造を持ち、非晶質金属ではいわゆる無秩序稠密(Dense Random Packing)構造が実現されていると考えられるが両者の“中間状態”の構造については明確な結論は出されていない。その理由の一つは、系が合金であるため異なる原子の空間配列を分離していわゆる部分構造を求めることが極めて困難なためである。

本研究は非晶質Ge－遷移金属（Fe及びNi）合金の物理的性質を主として原子構造の側面から研究するためパルス中性子を用いた構造解析を行ない、測定した物性との相関を考察した。

〔Ⅱ〕 試料作製

約 10^{-6} torr の真空中で常温下地上に蒸着した。組成の分布及びW線ヒータの輻射熱を少なくするため、インゴットを約 $1.5\text{ mm } \phi$ に碎きそれらを1粒ずつ蒸着した。構造解析に用いた試料は約5 gである。

〔Ⅲ〕 原子構造

東北大学核理研の電子リニアックによって発生したパルス中性子による準弾性散乱を行なった。干渉性散乱断面は構造因子 $S(Q)$ に比例しこれは2体の相関関数 $g(r)$ と次式で結びついている。

$$S(Q) = 1 + \frac{4\pi\rho}{Q} \int_0^\infty (g(r) - 1) r \sin(Q \cdot r) dr \quad (1)$$

$A_x B_{1-x}$ 合金では観測される構造因子 $S^{ob}(Q)$ は3つの部分構造因子の重ね合せである。

$$S^{ob}(Q) = W_{AA} S_{AA}(Q) + W_{AB} S_{AB}(Q) + W_{BB} S_{BB}(Q) \quad (2)$$

$$W_{AA} = x^2 \cdot b_A^2 / R^2, W_{AB} = 2x(1-x) b_A b_B / R$$

$$W_{BB} = (1-x)^2 b_B^2 / R^2, R = x b_A + (1-x) b_B$$

(ρ_0 : 試料の平均数密度, b : 干渉性核散乱振幅)

中性子では同じ原子でも同位元素によって核散乱振幅が異なるため同一組成の試料において③式の W の値を変化させ部分構造因子を分離することができる。本研究では Ni^{60} の同位元素によってNiからの散乱を弱くし非晶質Ni-Ge合金の部分構造因子を求めることに成功した。その結果金属相が実現する前後の組成(10at% Niと30at% Ni)では合金中でのGeの構造が大きく変化していることが見出された。更に従来の構造解析との比較から $\text{Ni}_{10}\text{Ge}_{90}$ のGeの構造は単体の非晶質Geとよく似ており、 $\text{Ni}_{30}\text{Ge}_{70}$ の部分構造は液体Cu-Ge合金の部分構造の特徴をよく反映していることが指摘された。又、本研究で同時に測定された非晶質Fe-Ge合金の構造因子は微細構造を無視するとNi-Ge合金とかなりよく似ていることが明らかになった。

本研究では従来かなりあいまいに議論されてきた $S(Q)$ の誤差の修正を種々の方法で行ない結果の一意性等を詳細に論じた。その結果、部分構造因子導出のように生データの誤差を拡大させる解析を行なう場合には統計のよい実験と慎重な解析をしなければ得られる結果(特に構造因子の微細構造)の信憑性は乏しいことが明らかになった。

以上の構造解析の結果をより具体的に解釈するため微結晶モデルに立った考察を行なった。まず高圧相をも含めた現存するGeの結晶構造及びダイヤモンド構造と類似のウルツ鉱構造をもとにして構造因子を計算し実験値と比較した。その結果、 $\text{Ni}_{10}\text{Ge}_{90}$ のGeの構造は上記の結晶構造のうち最近接原子配置が四面体的構造を持つものと定性的に似ているが、いずれの場合も非晶質Geとの一致よりも劣ることがわかった。逆に $\text{Ni}_{30}\text{Ge}_{70}$ のGeの構造は四面体的構造を持つものではなく説明されず、ただ一つ高圧金属相GeII(β -Sn型構造)からの計算とよく似ていた。更

に β - S_n 型構造を保ちつつ単位格子の $\%a$ を GeII の値よりも大きくすると実験値との一致は一層よくなった。これらの結果をもとに金属原子の占める位置を考察した。まず $Ni_{10}Ge_{90}$ では $S_{Ni-Ge}(Q)$ が $S_{Ge-Ge}(Q)$ と類似していること、Ni のまわりの最近接配位数が 4 に近いこと (4.5 ± 0.4) 等から Ni は Ge のランダムネットワークの中で大部分 4 配位の位置を占めており置換位置に存在する可能性の大きいことがわかった。 $Ni_{30}Ge_{70}$ では最近接配位数や密度から考えると、Ni は Ge の β - S_n 型の構造の置換位置に入っていると予想されるが、実験値の $S_{Ge-Ge}(Q)$ と $S_{Ni-Ge}(Q)$ の形状が異なっているため、Ni のまわりの Ge の配置はかなり乱されていると考えられた。このことは単純な微結晶モデルでは理解できず、具体的な Ni の位置及びそのまわりの Ge の配置を説明する別のモデルが必要とされた。

〔IV〕 物 性

輸送現象は、直流抵抗と熱起電能の組成及び温度変化が測定された。特徴的なことは金属濃度が 10at% 程度以下では抵抗値は急激な変化を示し、金属相が実現する 30at% 程度ではその変化はゆるやかになることである。また抵抗の温度変化や熱起電能も同様な振舞いを示している。

Fe-Ge 合金では磁化測定が強磁性出現の組成領域で行なわれた。その結果強磁性発生近傍 ($\sim 30\text{at}\% \text{ Fe}$) では Fe 原子 1 個当りのモーメントが $0.1 \mu_B$ 程度と小さく、磁化の圧力変化等からこの系は遍歴電子型弱強磁性の特徴を示していることが明らかになった。

〔V〕 考察及びまとめ

原子構造と輸送現象の組成変化には一つの特徴的な相関が見い出された。つまり金属が低濃度側では母体の Ge の原子構造がまだ 4 面体的構造を保っていることから、輸送現象の急激な変化は原子構造の変化でなく不純物準位等の電子構造の変化であると予想された。一方 $Ni_{30}Ge_{70}$ の金属相では Ge 自身の構造が高圧金属相と類似しているためこの系での金属転移には Ge の構造変化が重要な役割をしていると考えられた。

本研究では物性の細かな特徴を原子構造の立場から議論することはできなかった。その理由の一つとして部分構造の導出が極めて難しい点があげられる。本研究は現時点における可能な限り精度のよい部分構造を追求したものであり、これが今後の研究になんらかの指針を与えることになれば幸いである。

論文審査の結果の要旨

山田和芳提出の上記題名博士論文は非晶質半導体ゲルマニウムに遷移金属原子・Fe 又は Ni を添加した際に起る急激な物性の変化が、非晶質構造の変化とどの様に対応しているかを研究したもので、中性子散乱による原子構造の決定と同一試料に対する電氣的・磁氣的性質の研究から成立っている。

著者は先ず真空蒸着法で30at%まで遷移金属原子 Fe 又は Ni を含む非晶質ゲルマニウム合金を製作し、これが組成均一な非晶体である事を確認した。次に東北大核理研パルス中性子源に中性子全散乱測定装置を建設、設置しこれを用いて10at%および30at% Fe, Ni合金について中性子散乱を行い、構造因子 $S(Q)$ と位置相関関数 $G(r)$ を求めた。特に Ni 合金に対しては Ni 元素の一部又は全部を Ni^{60} 同位元素で置換する事により、合金中の Ge-Ge, Ge-Ni および Ni-Ni 原子対の位置相関を分離して決定する事に成功した。この様な部分構造の決定は、非晶体に対しては本研究が世界で最初に行ったものである。その結果10at% Ni-Ge 合金では、母体となる Ge は非晶体ゲルマニウムと同じダイヤモンド構造を形成し、添加された Ni は主としてその Ge に置換的に入る事が判明した。一方30at% Ni-Ge合金では母体のゲルマニウムの構造が非晶質ゲルマニウムの高压金属相に相当する β -Sn 型構造に可成類似した構造に変化する事もわかった。この際 Ni 原子は密度的にはこの β -Sn 型構造の Ge と置換的に入ると考えられるが、周囲のゲルマニウムの位置を可成乱している事が予測された。

以上の測定結果から非晶質半導体ゲルマニウムに Ni を添加した時に起る急激な電気伝導の増加(すなわち金属化)は、10at% Ni-Ge と30at% Ni-Ge で本質的に異り、前者は不純物 Ni の電子準位に関係しているが、後者では母体ゲルマニウムの構造変化による事が示唆された。

山田和芳はこの部分構造を決定する際に生ずる誤差を最小にするために「逐次修正法」という新しい方法を開発し、その結果定められた短距離秩序は従来のものと比べて遥かに精度が上ったものが得られた。以上の様な非晶体の構造に対するミクロな立場からの研究は、現在世界でも、ほとんど例はなく、本研究はこのようなミクロな構造の決定が非晶体の物性解明に重要である事を示した意味でも評価に値する。

著者は30at% Ni-Ge 合金の構造に関しては種々の模型を用いて解釈を試みたが万足出来る解は得られなかった。又これら決定された構造と同一試料について測定された種々の物体との関連もまだ十分に解明されていない。しかしこのような事態は非晶体物性研究がまだ黎明期にあるためにも依るものであり、このような複雑な系をこの程度まで解明した努力は十分に賞せられるものである。依って山田和芳提出の論文は理学博士の学位論文に応わしいものとして合格を認めた。